

31.5.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月12日

出願番号
Application Number: 特願2003-292655
[ST. 10/C]: [JP2003-292655]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

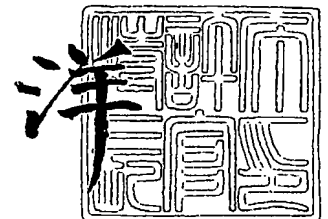
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3057415

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002504
【提出日】 平成15年 8月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 豊明
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 丹 淳二
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 武藤 泰弘
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 太田 誠治
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂 (A) からなる層と、結晶性ポリエステル樹脂 (B) からなる層とを少なくとも有する積層体からなる成形体。

(A) : オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂であって、その全構成単位を 100 モル%とすると、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位を 45～99 モル%含み、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位を合計で 95 モル%以上含有してなり、下記式 (1) を満たすオキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂。

$$\rho \geq 1.349 + M \times 0.85 \quad \dots (1)$$

[ただし、 ρ は密度 (kg/m^3)、M はオキシカルボン酸の含有量 (モル%) を表す。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の成形体において、ポリエステル樹脂 (A) からなる層が結晶性ポリエステル樹脂 (B) からなる層によって挟まれた構造を有することを特徴とする成形体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の成形体において、前記ポリエステル樹脂 (A) の炭酸ガス透過係数 P_{CO_2} ($\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) が、下記式 (2)

$$P_{\text{CO}_2} \leq 2.7 - M \times 0.023 \quad \dots (2)$$

[ただし、M はオキシカルボン酸の含有量 (モル%) を表す。] により表されることを特徴とする成形体。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の成形体において、前記ポリエステル樹脂 (A) の炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位がグリコール酸であることを特徴とする成形体。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれかに記載の成形体において、前記ポリエステル樹脂 (A) の芳香族ジカルボン酸単位が、イソフタル酸単位および／または 2,6-ナフタレンジカルボン酸単位および／またはテレフタル酸であることを特徴とする成形体。

【請求項 6】

前記結晶性ポリエステル樹脂 (B) が、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートよりなる群より選択されるポリエステルであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の成形体において、前記成形体の口部は、結晶化したポリエステル樹脂 (A) 及び／又は結晶化したポリエステル樹脂 (B) からなることを特徴とする成形体。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の成形体において、前記成形体の胴部が延伸配向した状態で熱固定されていることを特徴とする成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステル樹脂積層容器

【技術分野】

【0001】

本発明は、2種類のポリエステル樹脂層を有する積層体からなる成形体に関し、さらに詳しくは、積層体を形成するポリエステル樹脂層の少なくとも1つが、炭素数5以下のオキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸、エチレングリコールを共重合して得られ、密度とオキシカルボン酸含量が特定の関係を満たすポリエステル樹脂であることを特徴とする成形体に関する。本発明のポリエステル樹脂成形体は高度なガスバリア性と透明性、耐熱性を備えており、飲料や食品用の積層容器として好適である。

【背景技術】

【0002】

食品包装等に高分子材料を用いる場合、内容物の変質を防ぐためガス透過性が低いことが望まれている。ポリエステル樹脂ではポリエチレンテレフタレートが成形性、機械物性、ガスバリア性のバランスが優れるため各種の飲料容器などの食品包装材料に使用される例が多かった。しかしながら、特に長期保存性が求められる食品包装に対してはポリエチレンテレフタレートをもってしてもガスバリア性が必ずしも十分であるとはいえず、ガスバリア性に優れるポリエステル樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂のガスバリア性改質材が種々提案されてきた。

オキシカルボン酸を共重合したポリエステル樹脂、例えばポリグリコール酸を利用した検討もなされてきた。米国特許4565851号には、ポリエチレンテレフタレートへのポリグリコール酸のブレンドによるガスバリア性の改良が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸は混和性が悪いため、透明な樹脂組成物を得るのは難しく、外観が良好な包装材料にするのは難しいという問題点を有している。また、特開平10-138371号にはポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂とポリグリコール酸の積層容器が、特開平10-337772号にはポリグリコール酸からなる中空成形容器が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸とを積層成形容器にすると接着性が悪いため、実用性を出すためには界面の接着に接着剤を用いざるを得ず、さらにポリグリコール酸は加水分解しやすく、実用的な包装材料には使用しにくいという問題点を有している。

【0003】

特開2003-136657号には、少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層を含む積層容器が提案されている。しかしながら、ポリグリコール酸はポリエチレンテレフタレートと混和性が良くないため、積層成形ボトルとして用いた場合には透明性が悪化する、さらに積層体を再成形加工した際に透明性が低下し回収、再資源化することが困難であるという問題点も有している。

さらに特開昭61-179226号でもイソフタル酸とオキシカルボン酸の共重合体が提案されている。しかしながら、この共重合体は、260℃以上の高温で製造され、結果として密度の低い共重合体になっており、ガスバリア性が十分に高いとは言えない。

【0004】

【特許文献1】特開2003-136657号公報

【特許文献2】特開昭61-179226号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高度なガスバリア性と耐熱性を備え、飲料や食品用の容器包装材料として使用可能であり、かつ透明性および層間の接着性に優れ、再資源化にも支障のないポリエステル樹脂積層成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のポリエステル樹脂成形体は、2種類のポリエステル樹脂(A)(B)からなる層を少なくとも有する積層体からなる。ポリエステル樹脂(A)はオキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂であって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位を45~99モル%含み、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位を合計で95モル%以上含有する。オキシカルボン酸共重合体の密度を ρ (kg/m³)とし、オキシカルボン酸含有量をM(モル%)とするとき、下記式(1)を満たすことを特徴とする。

$$\rho \geq 1.349 + M \times 0.85 \quad \dots (1)$$

【0007】

また、オキシカルボン酸共重合体炭酸ガス透過係数 P_{CO_2} (ml·mm/m²·day·atm)が、下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$P_{CO_2} \leq 2.7 - M \times 0.023 \quad \dots (2)$$

本発明のポリエステル樹脂成形体を構成するオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)は、オキシカルボン酸単位がグリコール酸であることが好ましく、芳香族ジカルボン酸単位イソフタル酸単位および/または2,6-ナフタレンジカルボン酸単位および/またはテレフタル酸であることが好ましい。

【0008】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(B)としては、結晶性ポリエステル樹脂が用いられ、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートが好ましい。

本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、DSC(指差走査熱量計)で融解ピークが観測されるものをいう。

本発明のポリエステル樹脂成形体は、(A)オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂からなる層および(B)ポリエステル樹脂からなる層を少なくとも有する層構造からなり、とりわけ(A)層が(B)層によってはさまれた層構造を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリエステル樹脂成形体は高度なガスバリア性と透明性、耐熱性を備えており、飲料や食品用の積層容器として好適である。また、本発明のポリエステル樹脂成形体は再成形加工時に外観の劣化が生じにくく、リサイクル性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

[オキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)]

本発明のオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)は、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位を45~99モル%含み、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位を合計で95モル%以上含有する。

【0011】

炭素数5以下のオキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、4-ヒドロキシ n -酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、5-ヒドロキシ n -吉草酸、3-ヒドロキシプロピオン酸などを例示することができる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用しても良い。これらのオキシカルボン酸の中でも、ガスバリア性が高いポリエステル樹脂が得られることから、グリコール酸、3-ヒドロキシカルボン酸などが好ましく、グリコール酸がより好ましい。これらのオキシカルボン酸は該ポリエステル樹脂の全構成単位を100モル%とするとき、通常、45~99モル%、好ましくは60~98モル%、更に好ましくは70~98モル%含まれる。

【0012】

本発明において使用される芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8~12の芳香族ジカルボンが挙げられる。具体的にはイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタ

レンジカルボン酸などが例示される。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。これらの芳香族ジカルボン酸の中でも、ガスバリア性、機械物性に優れたポリエステル樹脂が得られる点で、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸から選択される少なくとも1種であることが好ましい。特にイソフタル酸を使用することが好ましい。

芳香族ジカルボン酸ならびにエチレングリコールは、ポリエステル樹脂の全構成単位を100モル%とするとき、通常、0.5~27.5モル%、好ましくは1~20モル%、更に好ましくは1~15モル%含まれる。

本発明のポリエステル樹脂は上述したオキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、エチレングリコール単位を合計で、通常95モル%以上、好ましくは97モル%以上、更に好ましくは99モル%以上含有している。上記のような範囲でオキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、エチレングリコール単位を共重合することで、高度なガスバリア性を有し、積層体として用いる際に他のポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフレートとの接着性の高い共重合ポリエステル樹脂を供することができ、好ましい。また、積層体を再成形加工した際に透明性の低下が少なく、リサイクル性に優れる点からも好ましい。

【0013】

本発明のポリエステル樹脂において、オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、エチレングリコール以外にも、組成が範囲を外れない限り、下記に挙げた単位を含むことができる。含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸があげられる。

【0014】

また、本発明に用いるオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)は必要に応じてエステル形成能を有する官能数3以上のモノマー単位を0.001~2モル%含有してもよく、より好ましくは0.01~0.4モル%含有してもよい。官能数3以上のモノマー単位としては、3以上のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸類、または3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位、3以上のカルボキシル基およびヒドロキシル基を有する多官能ヒドロキシ酸類が挙げられる。これらの中では、特に3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位を含有するのが好ましい。具体的には、グリセリン、ジグリセリン、(トリスヒドロキシメチル)メタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールや、ソルビトール、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フルクトース、サッカロースなどの糖類、1,3,5-トリスヒドロキシエトキシイソシアヌレートなどの窒素含有多価アルコールから導かれる単位が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールから選ばれるのがより好ましい。

【0015】

本発明のオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)は、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、ポリエステル樹脂の密度 ρ (kg/m³)との関係が、 $\rho \geq 134.9 + M \times 0.85$ の式を満たすことを特徴としている。このような関係が成り立つポリエステル樹脂は、ガスバリア性と機械物性のバランスに優れており、ボトル、フィルムなどの包材として使用する際に特に適している。ここで、密度 ρ は、熔融状態のポリエステル樹脂を氷水中に急冷したペレットを室温で24時間減圧乾燥した後、23℃における四塩化炭素-ヘプタン溶液による密度勾配管を用いて測定した値であり、Mは、重クロロホルム溶液中の400MHz水素核磁気共鳴スペクトルを測定することによって求めた値である。

【0016】

例えば、グリコール酸(GA)、イソフタル酸(IA)、エチレングリコール(EG)からなるポリエステル樹脂の場合、観測されるシグナルは、(i)副生成したジエチレングリコールユニット(DEG)のエーテル酸素隣接メチレンに由来するもの、(ii)GAユニットのメチレンと、EGユニットのメチレン、さらにDEGユニットのエーテル酸素非隣接メチレンが重なったもの、(iii)IAユニットの環プロトン、の三つに大別される。これら三つのシグナルの強度比を用いて、各モノマーのユニット比を求める。

まず、末端の官能基数を考慮すると、IA由来のカルボン酸ユニット数は、EGおよびDEG由来のヒドロキシルユニット数の和に等しいと仮定できる。そこで、EGユニット数は、シグナル(iii)から求められるIAユニット数と、シグナル(i)から求められるDEGユニット数の差であるといえる。次に、シグナル(ii)の積分強度は、GAユニット、EGユニット、DEGユニットからなるので、GAユニット数は、シグナル(ii)の積分強度から、EGユニットおよびDEGユニットに起因する積分強度を減じれば求めることができる。以上より、GA、IA、EG、DEGの各ユニット比を求めることができる。

【0017】

また、本発明のポリエステル樹脂は、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、炭酸ガス透過係数 P_{CO_2} ($ml \cdot mm/m^2 \cdot day \cdot atm$) との関係が、 $P_{CO_2} \leq 2.7 - M \times 0.023$ の式を満たすことが好ましい。ここで、炭酸ガス透過係数は、ポリエステル樹脂のプレスフィルムを成形した後、ジーエルサイエンス社製GPM-250装置を用いて25℃で測定した値である。

本発明のポリエステル樹脂の還元粘度(IV)は、通常0.3~2.5dl/g、好ましくは0.4~2.0dl/g、更に好ましくは0.5~1.5dl/gである。

また、上記ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、通常20℃~90℃、好ましくは25℃~80℃、更に好ましくは30℃~70℃である。

【0018】

[オキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)の製造方法]

本発明のオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)は、上記のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、エチレングリコールとをエステル化し、さらに150℃~250℃の温度範囲で熔融重縮合させる方法か、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、エチレングリコールとをエステル交換させ、さらに150℃~250℃の温度範囲で熔融重縮合させる方法のいずれかの方法によって製造することができる。

【0019】

本発明において、オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及びエチレングリコールをエステル化する方法としては、所定のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、エチレングリコールを同時にあるいは逐次的に、好ましくは130~220℃の温度で加圧あるいは常圧にて、直接エステル化する方法が挙げられる。尚、ここで用いるオキシカルボン酸としては、単量体のオキシカルボン酸でも、オキシカルボン酸の環状単量体でも環状多量体、または鎖状多量体でもかまわない。多量体の具体例としては、グリコライド、ラクタイドや各種ラクトン類が挙げられる。

上記の反応を行う際には、ジカルボン酸原料合計1モルに対して、ジオール原料1.01~3.5モル、好ましくは1.1~3.0モル、オキシカルボン酸原料を1.35モル~1.8モル、好ましくは2モル~1.8モル、より好ましくは3モル~1.8モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。上記のエステル化反応は、全く触媒を添加しなくてもよいし、濃硫酸やp-トルエンスルホン酸などの酸や金属錯体などの触媒の存在下行っても良いが、無触媒で行うのが好ましい。

【0020】

また、本発明において、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、及びエチレングリコールをエステル交換させる方法としては、所定量のオキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、エチレングリコールとを、130~220℃の温度で常圧下に、低級モノアルコールを留出しながらエステル交換を行う方法が挙げられる。

上記の反応は、ジカルボン酸原料合計 1 モルに対して、ジオール原料 1.01~4 モル、好ましくは 1.2~3.2 モル、オキシカルボン酸エステル原料を 1.35 モル~18 モル、好ましくは 2 モル~18 モル、より好ましくは 3 モル~18 モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。上記のエステル交換反応は、通常、各種の酢酸マンガ、酢酸亜鉛などの金属錯体の存在下に行われる。

【0021】

次いで、上記のような方法で得た低重合体を、重合触媒と安定剤の存在下に、150℃~250℃の温度範囲、好ましくは 190~230℃の温度範囲で、10 Torr 以下好ましくは 2 Torr 以下の減圧条件にて攪拌を加えながらエチレングリコールなどのジオールを主体とする成分を溜出しながら 1 時間~2 4 時間、好ましくは 2 時間~12 時間、熔融重縮合を行うことで所定のポリエステル樹脂を製造することができる。

また、ここで用いる重合触媒としては、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属や、アルミニウム、亜鉛、スズ、チタン、銅、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、ゲルマニウム、鉄、アンチモン、バナジウム、などの金属の有機錯体、酸化物、単体を用いることができるが、特に、亜鉛、スズ、チタン、コバルト、ゲルマニウム、アンチモンなどの遷移金属の有機錯体あるいは、酸化物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

【0022】

さらに、これらの反応は、各種安定剤や着色防止剤の存在下で行っても構わない。安定剤や着色防止剤としては、リン化合物や、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。これらの中では、特にリン化合物を含有するのが好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス (2,4ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。

このように 150℃~250℃の温度範囲、好ましくは 190℃~230℃以下の低温で熔融重縮合を行うと、少量のオリゴマーしか溜出しないため効率よく重合でき、分子量も十分に高いポリエステル樹脂が得られる。その結果、密度が高く、ガスバリア性、機械強度、色相が優れるポリエステル樹脂が得られ好ましい。

【0023】

〔結晶性ポリエステル樹脂 (B) 〕

本発明の結晶性ポリエステル樹脂 (B) としては、具体的に、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン 2,6 ナフタレート、ポリトリメチレン 2,6 ナフタレート、ポリブチレン 2,6 ナフタレート、ポリヘキサメチレン 2,6 ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリ 1,4 シクロヘキサジメタノールテレフタレートの芳香族結晶性ポリエステルや、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの脂肪族結晶性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート-アジペート、ポリエチレンテレフタレート-サクシネート、ポリブチレンテレフタレート-アジペートなどの半芳香族結晶性ポリエステルが挙げられる。

これらの中では、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン 2,6 ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートの結晶性ポリエステル樹脂が特に好ましい。とりわけポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0024】

上記ポリエステル樹脂は、モノマー単位の合計を 100 モル%とするとき、主成分であるジカルボン酸、ジオール単位以外のモノマー単位を 20 モル%以下の範囲で含有しても構わない。

含有してもよいジカルボン酸の単位：フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジ

カルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホンビス安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-スルフィドビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸。

【0025】

含有してもよいジオール類：ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ヒドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類。

含有してもよいヒドロキシカルボン酸単位：グルコール酸、ジグルコール酸、乳酸、3ヒドロキシブチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、m-ヒドロキシメチル安息香酸、p-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、m-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸。

【0026】

結晶性はDSC(指差走査熱量計)で融解ピークが観測されるか否かにより判断される。ここで、DSCの融解ピークは、常圧の窒素あるいはヘリウム気流下で、樹脂組成物を熔融成形加工可能な温度で一度、熔融させた後、-300℃/分程度の冷却速度で室温まで急冷し固化させた後、再度熔融温度まで10℃/分の昇温速度で測定することにより得られる。融解ピーク温度は50~300℃の範囲にあることが好ましい。また、測定したピークの面積から融解熱が求められるが、その融解熱 ΔH_{fb} は1(J/g)以上であることが好ましく、10(J/g)以上であることがより好ましい。

【0027】

[ポリエステル樹脂(A)(B)からなる成形体]

本発明のポリエステル樹脂包装材料が積層構造に形成される場合、その層形成に特に限定はなく、層の数にも特に限定はないが、実際上は5層、好ましくは3層までの構成を有するものでよい。また、一般には、ポリエステル樹脂(B)層を包装材料の最内層として形成するのが好ましく、3層構造とする場合にはオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)層を中間層として形成するとよい。特に、結晶性ポリエステル樹脂(B)に比べ、オキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)の加水分解を受けやすい場合には、(A)層を、水分に直接接触しない中間層として形成するのが好ましい。

【0028】

本発明の包装材料としては、例えばボトル、コップ等、延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。また、未延伸のシートを深絞り成形して得られる容器、パイプを有底化して延伸した容器であってもよい。更にシート又はそれを真空又は圧空成形したトレイ状のものも含む。これらの包装材料を得る方法としては、例えばボトルの場合、従来公知の押出ブロー成形方法、あるいは2軸延伸ブロー成形方法があるが、ボトルの機械的物性、熱的物性や生産性を考慮すると2軸延伸ブロー成形方法が有利である。2軸延伸ブロー成形方法の場合、膨張可能な幾何学的形状物、すなわち容器前駆成形体を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みによって延伸させるか、あるいは軸方向に移動するパイプ前駆成形体を延伸温度に加熱し、送り速度と引取速度の差で延伸後有底化し、圧縮気体の吹き込みにより周方向に延伸させてボトルの形に賦形することができる。

【0029】

積層構造を有する容器前駆成形体は、例えば通常の射出成形機又は複数個の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に成形することにより、あるいは複数台の射出シリンダーを有する成形機を用い、単一の金型に1回型締め動作で、溶融したオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)層及びポリエステル樹脂(B)層を、タイミングをずらして連続的かつ交互に、もしくはほぼ同時に射出することにより、先に射出したポリエステル樹脂(B)層を内外表層に、後から射出した共重合ポリエステル(A)層を中間層に形成せしめることにより、あるいは積層押出成形機により形成した積層パイプの一端を有底化すること等によって得られる。射出成形する場合の射出シリンダー温度はオキシカルボン酸共重合ポリエステル(A)では190℃～300℃、好ましくは200℃～230℃である。また、ポリエステル樹脂(B)ではその樹脂組成によって異なるが、ポリエチレンテレフタレートの場合、260℃～300℃が好ましい。

次に、容器前駆成形体あるいは積層パイプ前駆成形体の加熱は、通常ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常発熱体を有する加熱オープン中で行うことができる。積層容器前駆成形体の場合の延伸温度はポリエステル樹脂(B)単体からなる容器前駆成形体の延伸温度とほぼ同じである。例えば、ポリエステル樹脂(B)にポリエチレンテレフタレートを使用した場合、2軸延伸ブロー成形における延伸温度は90℃～140℃、好ましくは100℃～120℃である。

【0030】

[実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各種物性及び特性の測定法や評価法は、次のとおりである。

(ポリエステル樹脂の密度)

ポリエステル樹脂の密度 ρ (kg/m³)は235℃で溶融させ、ついで0℃圧縮冷却したプレスシートについて密度勾配管法(23℃)により測定した。

(ポリエステル樹脂の還元粘度)

ポリエステル樹脂の還元粘度IV (dl/g)はフェノールとテトラクロルエタンの混合溶液(重量比1:1)に溶解し、25℃で測定した。

(ポリエステル樹脂の樹脂組成)

ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶液の400MHz水素核磁気共鳴スペクトルを測定することにより求めた。例えば実施例1について、各シグナルの帰属は以下の通りであり、積分強度比より組成を算出した。

δ 3.5:4.0 ppm (1.02H、ジエチレングリコールユニットのエーテル酸素隣接メチレン)、 δ 4.1:5.1 ppm (13.88H、グリコール酸ユニットのメチレン、エチレングリコールユニットのメチレン及びジエチレングリコールユニットのエーテル酸素非隣接メチレン)、 δ 7.4:8.8 ppm (4.0H、イソフタル酸ユニットの環プロトン)

(ポリエステル樹脂のガラス転移温度、冷結晶化温度、融点、融解熱)

示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製:DSC7型)を用いて測定した。あらかじめ乾燥させた樹脂から試料をサンプルパンに約10mg秤量し、窒素雰囲気中、室温から235℃まで昇温(昇温速度 320℃/分)して235℃で5分間保持した後、15℃まで急冷(降温速度 320℃/分)して15℃で10分間保持し、ついで200℃まで昇温(昇温速度 10℃/分)過程で測定を行った。付属の解析ソフトでガラス転移温度、冷結晶化温度、融点、融点における融解熱を求めた。

(ポリエステル樹脂の炭酸ガス透過係数)

炭酸ガス透過係数は、ポリエステル樹脂の厚さ50～100 μ mのプレスフィルムを成形し、測定装置(ジーエルサイエンス社製:GPM-250)を用いて測定した。

(ポリエステル樹脂の酸素ガス透過係数)

酸素ガス透過係数は、ポリエステル樹脂の厚さ50～100 μ mのプレスフィルムを成形し、測定装置(モコン社製:OX-TRAN)を用いて測定した。

【0031】

(容器の酸素透過係数)

容器の酸素透過係数は、容器の開口端部にキャリアガス流入、流出用の2本の管を備えた治具を接着固定し、この管を通して一定流量のキャリアガスを流し、キャリアガスの酸素量を測定装置(モコン社製:OX-TRAN 10/50)により測定し、容器全面から透過する酸素量を求めた。キャリアガスには窒素ガスを使用した。また測定条件は23℃、50%RHとした。

(容器の透明性)

容器の透明性は、容器胴部を切り出しヘイズメーター(日本電光社製)を用いて求めた。ヘイズ値が3.0以下のものを透明性良好と判断した。

(容器の耐熱性)

容器の耐熱性は、容器に87℃の熱水を充填し5分間放置した後の容器外観を評価した。変形が見られないものを良好、変形があるものを不良とした。

(積層容器の層間の接着性)

積層容器の層間の接着性は、容器胴部切片にノッチを入れたときの剥離しやすさから評価した。切片にノッチを入れたとき剥離しないものを接着性良好と判断した。

(容器のリサイクル性)

容器をフレーク状に粉碎し、120℃、8時間以上の減圧乾燥を行った後、280℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)にてフレークを14分間熔融混合した。次いで、得られた組成物を粉碎し、120℃、8時間以上の減圧乾燥を行った後、280℃で熔融させ、10MPaで1分間圧縮したのち、0℃の温度に設定した圧縮成形機で圧縮冷却し、300μmの厚みをもつプレスシートを作製し、その透明性をヘイズメーター(日本電光社製)を用いて測定した。ヘイズ値が小さいほどポリエステルのリサイクル性は良好である。

【実施例1】**【0032】****(1) ポリエステル樹脂(GI70)の合成**

グリコール酸100重量部、イソフタル酸29.7重量部、エチレングリコール38.9重量部、トリメチロールエタン0.08重量部を反応槽に仕込み、窒素雰囲気下の常圧下、攪拌下に130~200℃で、生成する水を留去しながら約24時間、透明化するまでエステル化反応を行った。次いで、得られたポリエステルオリゴマーを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物の留去可能な構造になっている。ここにゲルマニウム系触媒(二酸化ゲルマニウム 6.7wt%)を0.60重量部添加した。まず窒素気流下200℃で攪拌下約30分反応し、その後その系を200℃に保ったまま、約1時間で約0.8 torrまで減圧にし、その後約10時間で約0.8~0.5 torrの条件で、225℃まで攪拌しながら昇温して反応を行い、生成するエチレングリコールを系外に留去した。この重縮合反応の間、反応物の粘度は時間の経過とともに増大した。この反応によって得られたポリエステル樹脂の密度は1426 kg/m³であり、還元粘度IVは0.635 dl/gであった。また、この重縮合物中のグリコール酸の共重合量は71.0モル%であった。また、このポリエステル樹脂は非晶であり、ガラス転移温度は41.0℃であった。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

(2) 容器の成形

得られたポリエステル樹脂(GI70)とポリエチレンテレフタレート(PET;三井化学株式会社製:J125)を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機(日精エー・エス・ビー機械株式会社製:ASB-50T)を使用して、開口端部がPET単層構造を有し、胴部及び底部はPET/GI70/PETの3層構造を有する容器前駆成形体(プリフォームと呼ぶ)(重量:約32g)を射出成形した。このとき、シリンダー温度はGI70を200℃、PETを270℃とし、射出成形金型の金型温度は10℃とした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180℃に加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機（SIDE L社製：SBO LAB）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110℃まで加熱し、金型温度を150℃に設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500mlの積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍（軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍）とした。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表2に示す。

【実施例2】

【0033】

（1）ポリエステル樹脂（GI90）の合成

グリコール酸100重量部、イソフタル酸12.1重量部、エチレングリコール5.9重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.44重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の溶融粘度が充分高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

（2）容器の成形

GI70の代えてGI90を使用した以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

【実施例3】

【0034】

（1）ポリエステル樹脂（GI95）の合成

グリコール酸100重量部、イソフタル酸5.7重量部、エチレングリコール2.8重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.44重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の溶融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度IVは0.22dl/gであった。さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて常圧窒素ガス気流下130℃で2時間予備結晶化を行った後、190℃で48時間固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

（2）容器の成形

GI70の代えてGI95を使用し、GI95のシリンダー温度を210～220℃とした以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

【実施例4】

【0035】

（1）ポリエステル樹脂（GI98）の合成

グリコール酸100重量部、イソフタル酸2.2重量部、エチレングリコール1.1重量部を使用した以外実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.44重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の溶融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度IVは0.35dl/gであった。さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて実施例3と同様の方法で固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

（2）容器の成形

GI70の代えてGI98を使用し、GI98のシリンダー温度を210～220℃とした以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

【実施例5】

【0036】

（1）ポリエステル樹脂（GT96）の合成

グリコール酸100重量部、ビスヒドロキシエトキシテレフタレート6.8重量部を使用した以外実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.42重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の熔融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度IVは0.370dl/gであった。さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて実施例3と同様の方法で固相重合を行った。得られたポリエステルの物性を表1に示す。

(2) 容器の成形

GI70の代えてGT96を使用し、GT96のシリンダー温度を210~220℃とした以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

【実施例6】

【0037】

(1) ポリエステル樹脂（GN98）の合成

2,6ナフタレンジカルボン酸ジメチル122.1重量部とエチレングリコール62.1重量部、酢酸マンガンを0.06重量部とを160℃~220℃の温度でメタノールを留出させることでエステル交換反応を行った。次いで、この反応で得られた反応物4.1重量部とグリコール酸100重量部とを実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.38重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の熔融粘度が充分高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

(2) 容器の成形

GI70の代えてGN98を使用し、GN98のシリンダー温度を210~220℃とした以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

(比較例1)

【0038】

(1) ポリエステル樹脂（ポリグリコール酸）の合成

グリコール酸100重量部のみを使用した以外実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7wt%含有）を0.44重量部添加し、実施例1と同様の方法で反応物の熔融粘度が充分高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

(2) 容器の成形

GI70の代えてPGAを使用し、PGAのシリンダー温度を230℃とした以外、実施例1と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表2に示す。

(比較例2)

【0039】

MXD6ナイロン（三菱ガス化学株式会社製：Reny 6007）とPET（三井化学株式会社製：J125）を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機（日精エー・エス・ビー機械株式会社製：ASB-50T）を使用して、開口端部がPET単層構造を有し、胴部及び底部はPET/MXD6ナイロン/PETの3層構造を有するプリフォーム（重量：約32g）を射出成形した。このとき、シリンダー温度はMXD6ナイロン、PETとも280℃とし、射出成形金型の金型温度は10℃とした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180℃に加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機（SIDEI社製：SBO LAB）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110℃まで加熱し、金型温度を150℃に設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500mlの積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍（軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍）とした。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた

容器の物性を表 2 に示す。

(比較例 3)

【0040】

EVOH樹脂(株式会社クラレ製: EVAL F101B)とPET(三井化学株式会社製: J125)を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機(日精エー・エス・ビー機械株式会社製: ASB-50T)を使用して、開口端部がPET単層構造を有し、胴部及び底部はPET/EVOH/PETの3層構造を有するプリフォーム(重量: 約32g)を射出成形した。このとき、シリンダー温度はEVOHを190℃、PETを280℃とし、射出成形金型の金型温度は10℃とした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180℃に加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機(SIDEL社製: SBO LAB)を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110℃まで加熱し、金型温度を150℃に設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500mlの積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍(軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍)とした。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表 2 に示す。

(比較例 4)

【0041】

PET(三井化学株式会社製: J125)を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機(日精エー・エス・ビー機械株式会社製: ASB-50T)を一方の射出ユニットを使用して、開口端部を有するプリフォーム(重量: 約32g)を射出成形した。このとき、シリンダー温度は280℃とし、射出成形金型の金型温度は10℃とした。このプリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180℃に加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機(SIDEL社製: SBO LAB)を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110℃まで加熱し、金型温度を150℃に設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500mlの積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍(軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍)とした。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表 2 に示す。

【0042】

【表 1】

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 1
密度 [kg/m ³]		1426	1473	1497	1502	1495	1492	1590
還元粘度 l V [dl/g]		0.64	0.77	0.67	0.63	1.0	0.75	不溶解
ガラス転移温度 [°C]		41.7	39.3	38.3	37.6	38.6	41.7	(39) ^{*1}
冷結晶化温度 [°C]		—	—	123.6	106.2	137.8	142.8	—
融点 [°C]		—	—	195.6	208.0	186.9	189.6	222.9
融解熱 [J / g]		—	—	52.9	68.9	10.1	8.7	76.7
組成	グリコール酸 [mol%]	71.2	86.9	94.8	97.9	94.8	95.6	100 ^{*2}
	含有する芳香族 ジカルボン酸	IA	IA	IA	IA	TA	2,6NDA	—
1349+0.85 * M		1410	1423	1430	1432	1430	1430	1434
炭酸ガス透過係数 (ml・mm/m ² ・day・atm)		0.85	0.3	0.2	0.15	0.25	0.17	0.1
酸素ガス透過係数 (ml・mm/m ² ・day・atm)		0.34	0.1	0.06	0.05	0.08	0.05	0.03

*1 ガラス転移温度が不明瞭

*2 溶媒に溶解しなかったため推定値

IA: イソフタル酸、TA: テレフタル酸、2,6NDA: 2,6ナフタレンジカルボン酸
【0043】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
層構成 厚み(μm)	PET/GI70/PET 170/40/170	PET/GI90/PET 170/40/170	PET/GI95/PET 170/40/170	PET/GI98/PET 170/40/170	PET/GI98/PET 170/40/170	PET/GN98/PET 170/40/170
熱固定 150°C×10sec	有	有	有	有	有	有
酸素透過係数 (ml/bottle・day・atm)	0.013	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003
透明性 (容器胴部のヘイズ値)	1	1	1	2	1	2
耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
層間の接着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
容器のリサイクル性 (シートのヘイズ値)	3	3	6	10	5	5
	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5		
層構成 厚み(μm)	PET/PGA/PET 170/40/170	PET/MXD8/PET 170/40/170	PET/EVOH/PET 170/40/170	PET 390		
熱固定 150°C×10sec	有	有	有	有		
酸素透過係数 (ml/bottle・day・atm)	0.003	0.010	0.010	0.030		
透明性	2	2	10	1		
耐熱性	良好	良好	良好	良好		
層間の接着性	不良 (剥離)	不良 (剥離)	不良 (剥離)	—		
容器のリサイクル性 (シートのヘイズ値)	88	15	91	1		

【書類名】要約書

【要約】

【目的】

高度なガスバリア性と耐熱性を備え、飲料や食品用の容器包装材料として使用可能であり、かつ透明性および層間の接着性に優れ、再資源化にも支障のないポリエステル樹脂積層成形体を提供すること。

【解決手段】

本発明のポリエステル樹脂成形体は、2種類のポリエステル樹脂（A）（B）からなる層を少なくとも有する積層体からなる。ポリエステル樹脂（A）は、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位を45～99モル%含み、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位を合計で95モル%以上含有するオキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂であって、オキシカルボン酸共重合体の密度を ρ (kg/m³)とし、オキシカルボン酸含有量をM (モル%)とするとき、下記式（1）を満たすことを特徴とする。

$$\rho \geq 1.349 + M \times 0.85$$

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社